

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

88

- (19) European Patent Office (11) EP 0 707 935 A2
(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION
(43) Publication date: 44/34 (51) Int. Class. ⁶: B29C
24 April 1996 Patent Journal 1996/17
(21) Application number: 95116313.8
(22) Application date: 10 October 1995
-

(84) Designated contracting countries:
AT BE DE ES FR GB IT SE

(30) Priority: 22 October 1994 DE 4437960

(71) Applicant: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Inventor:

- Dr. Horst Baumgart
D-66122 Mainz (DE)
 - Dr. Franz-Josef Dietzen
D-67071 Ludwigshafen (DE)
 - Dr. Johann Swoboda
D-67063 Ludwigshafen (DE)
-

(54) Process for producing microcellular foams

(57) The invention concerns a continuous process for producing sheet-like microcellular foam materials out of amorphous thermoplastics by impregnating a thermoplastic melt with a volatile propellant in the supercritical state at a temperature above the glass temperature of the thermoplastic, cooling the propellant-saturated melt by at least 40°C and subsequent expansion and cooling to room temperature.

Description

The invention concerns a continuous process for producing sheet-like foam materials out of amorphous thermoplastic synthetics by impregnating a thermoplastic melt with a volatile propellant in the supercritical state and subsequent release to normal pressure.

Microcellular foam materials with average cell diameters of 1 to 30 μm are known. They are distinguished, as compared with the usual foam materials with cell diameters over 100 μm , by far better mechanical properties, in particular a higher toughness. US-A 4 473 665 describes the discontinuous production (autoclave process) of microcellular foams by impregnation of flat molded pieces with supercritical propellants at pressures between 50 to 500 bar. The impregnation process takes place at temperatures clearly under the glass temperature of the amorphous thermoplastics. The molecularly dissolved supercritical propellant acts as an efficient softener and leads to a drastic reduction of the glass temperature of the polymers (around 80°C for PS, around 200°C for PPC). At the time of expansion there is a phase separation with the formation of a high number of nuclei (10^7 to 10^{13} nuclei/cm³), which then grow to microcellular cavities.

However, the following disadvantages considerably limit the usefulness of this process for practice:

1. extremely long impregnation times as a result of low diffusion rates of the propellant in the unmelted thermoplastics,
2. component distortion in the molded part during the molding process (e.g. injection molding); frozen-in strains relax in the course of the impregnation and foam process.

Therefore a continuous process for the production of microcellular foam materials would be desirable. The above-mentioned disadvantages can be avoided by extrusion of propellant-containing thermoplastic melts. A rapid propellant saturation of the thermoplastic in the extruder is possible thanks to the internal thorough mixing of the melt. Moreover the pressure release (foaming process) and the molding process take place simultaneously, so that there is also no distortion of the molded part.

The expansion of the propellant-containing melt in the extruder nozzle has to take place under controlled conditions, since too rapid a release of pressure of the low-viscosity leads to an explosion-like foaming with the formation of a very inhomogeneous microcellular foam structure or even to a collapse of the foam.

Thus, e.g. in accordance with WO-A 88/05 379, a microcellular foam with integrated skin and a cell size of 2 to 25 μm is produced by extruding the melts impregnated with the propellant with cooling into a pressure chamber, the internal

pressure of which was chosen so that foaming of the melt during the hardening process of the thermoplastic is avoided. After the following expansion the amount of propellant in edge zones of the extrudate can be intentionally reduced by lengthening the residence time, so that a microcellular foam film with complete edge layers (integral foam) arises in the case of subsequent heating over the glass temperature of the propellant-containing thermoplastic. The production process described requires complicated pressure and temperature control devices connected downstream of the actual extrusion section.

According to WO-A 92/17 533 a supermicrocellular foam with an average cell size under $2\text{ }\mu\text{m}$ is produced by impregnating a plastic melt with a propellant in the supercritical state. According to a special embodiment the impregnation is carried out in a two-shaft extruder, then the melt also is transferred to a pressure chamber, the viscosity increase (melt hardening) takes place on cooled rollers in the pressure chamber. Cell nucleation and cell growth take place at the time of expansion of the cooled extrudate in a tempered foam chamber connected downstream of the pressure chamber. Here also complicated equipment is necessary in order to produce the foam film. Only thin foam parts, but no thick foam material plates, can be produced according to both processes as a result of the low heat conductivity of the thermoplastic melts.

Therefore the task of the invention was to develop a simple process for continuous production of microcellular plastics which

makes it possible to do without the complicated pressure maintenance and tempering devices necessary up to now. A special goal of the invention was the production of plate-like microcellular foam material with a thickness of more than 10 mm.

The subject of the invention is a process for the production of sheet-like microcellular foam materials made of amorphous thermoplastic synthetics by impregnation of a plastic melt with a volatile propellant, which is in the supercritical state, subsequent release to normal pressure, and cooling to room temperature, the melt expanding to a foam sheet and hardening. The process is characterized by the fact that, at a temperature above its glass temperature, the thermoplastic is impregnated with the propellant in a first extrusion zone A, and that the propellant-containing melt is cooled by at least 40°C to a temperature of at least 30°C above its glass temperature in a second extrusion zone B.

The invention is based on the knowledge that the viscosity of the melt is so greatly reduced by the propellant dissolved in stage A under high pressure in the thermoplastic melt that in stage B the melt can be lowered to or under the glass temperature of the propellant-free thermoplastic, without having to worry about a blocking of the extrusion by hardening of the matrix. The high viscosity of the propellant-containing thermoplastics prevents an explosion-like foaming and allows for a controlled foaming process, also without complicated pressure and temperature control devices connected downstream of the

extrusion. In addition, a rapid increase in the glass temperature of the extrudate, which is becoming increasingly depleted in propellant, is connected with the foaming. The foam temperature is below the current glass temperature of the thermoplastic/propellant system, so there is an abrupt freezing-in of the microcellular structure.

According to the process in accordance with the invention basically all amorphous thermoplastic synthetic materials can be foamed, e.g. styrene polymerisates, polymethylmethacrylate, polysulfones, polycarbonate, polyvinylchloride, polyphenylenether, and polyethimides. Styrene polymerisates, e.g. homopolystyrene, copolymerisates of styrene, e.g. with acryl nitrile and (meth)acrylic acid esters, rubber-modified, so-called impact-resistant styrene polymerisate, as well as polystyrene / polyphenylether blends. are preferred.

Suitable propellants are, in particular, those volatile substances which have a critical temperature between 10 and 150°C, for example carbon dioxide, ethane, ethylene, propane, propylene, nitrogen monoxide, and sulfur hexafluoride, as well as mixtures of these propellants in any amount ratios, which also can contain small amounts of polar propellants of higher critical temperature, such as alcohols, ethers and ketones. Carbon dioxide is particularly preferred.

It is essential that in the case of the impregnation of the plastic melt with the propellant, the latter be in the supercritical state. In the case of carbon dioxide this is 31°C

and 70 bar. It is also essential that the impregnation be carried out above the glass temperature of the thermoplastic, so that the latter is present as a melt. The glass temperature of polystyrene is 100°C. The impregnation in the extrusion zone A is carried out particularly preferably at temperatures between 150 and 250°C, in particular between 100 and 300 bar. Under these conditions around 5 to 10 % by weight carbon dioxide dissolves in the polystyrene. In this way the glass temperature of the melt (i.e. the saturated solution of CO₂ in polystyrene melt) drops to below 40°C.

This makes it possible to cool the melt in the extrusion zone B by at least 40°C, preferably by 70 to 140°C, without having it harden. Preferably it is cooled to a temperature which is at least 30°C, preferably 40 to 80°C over the glass temperature of the propellant-free thermoplastic. In the case of polystyrene it is cooled to 70 to 120°C, in particular to 90 to 110°C, in the extrusion zone B. The pressure preferably is the same as in extrusion zone A. Naturally, at the time of cooling the viscosity can be adjusted for the compression and the expansion. Surprisingly it was found that a strong cooling of the gas-saturated melt in the extruder with subsequent expansion favors the formation of a very high core nucleus number density. However, a high nucleus density is the prerequisite for the manifestation of microcellular structures. The average cell diameter preferably amounts to 2 to 30 µm.

The process in accordance with the invention can be carried

out in a single extruder with different temperature zones . However, it is preferable to work with two extruders, zone A including a two-shaft extruder with good shearing action and zone B a single-shaft extruder with a low shearing action, which therefore can be cooled well. This configuration of the equipment of the process is relatively simple and requires no expensive pressure chambers and cooled rollers for controlling the nucleus formation and the cell growth.

In the case of a special embodiment of the invention, in connection with the hardening the foam material sheet is heated again to the glass temperature of the thermoplastic, the propellant still held in the thermoplastic reexpanding. This can take place, e.g. with hot air on a conveyor belt, in a bath with hot liquid, or by means of extrusion onto a heated metal belt. In this way the density of the foam material may be reduced to $20 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Preferably densities are up to $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. The density can be varied by means of the mass temperature of the melt at the time of extrusion from the extruder, by means of the molecular weight of the thermoplastic, and by means of the amount of the dissolved propellant.

Foam material sheets with thicknesses from 0.1 to 200 mm can be produced with the process in accordance with the invention. In the case of foam films, thicknesses of 0.5 to 5 mm are preferred, in the case of foam material plates, thicknesses of 20 to 100 mm are preferred.

°
Example

A polystyrene granulate with an MVI(200/5) - 4.5 was melted at 200°C and impregnated with 6.5% by weight CO₂ under a pressure of 200 bar in a double screw-type extruder. The propellant-saturated polymer melt was cooled to 107°C in a single screw extruder downstream and then released in a wide slot nozzle to 1 bar. The microcellular polystyrene foam forming had a density of 90 g/l and an average cell size of 15 µm.

Comparative example

If the same polystyrene granulate is impregnated under the same conditions in the double screw extruder, but the propellant-saturated melt is cooled only to 135°C in the single screw extruder and then expanded, a coarse-cellular polystyrene foam with a density of 60 g/l and an average cell diameter of around 250 µm is obtained.

Patent Claims

1. A process for producing sheet-like microcellular foam materials out of amorphous thermoplastic synthetics by impregnating a plastic melt with a volatile propellant, which is in the supercritical state, subsequent relaxation to normal pressure, and cooling to room temperature, the melt expanding to a foam material sheet and hardening, characterized by the fact that in a first extrusion zone A, the thermoplastic is impregnated with the propellant at a temperature above the glass temperature of the thermoplastic, and that in a second extrusion zone B the propellant-containing melt is cooled by at least 40°C to a temperature which is at least 30°C above the glass temperature of the propellant-free thermoplastic.
2. A process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the thermoplastic is a styrenepolymerisate.
3. A process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the propellant is CO₂.
4. A process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the extrusion zone A includes a two-shaft extruder and the extrusion zone B includes a single-shaft extruder.

5. A process in accordance with Claims 2 and 3, characterized by the fact that the temperature amounts to 150 to 250°C in extrusion zone A, and 70 to 120°C in extrusion zone B.
6. A process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the average cell diameter of the foam amounts to 2 to 30 μm .
7. A process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the foam material sheet has a thickness of 0.1 to 200 mm.
8. A process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the foam material sheet is a polystyrene plate with a thickness of 10 to 100 mm.
9. A process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that, in connection with the hardening, the foam material sheet is reheated to a temperature above the glass temperature, in which case it foams up again.
10. A process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the average density of the foam amounts to 20 to 200 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 707 935 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.04.1996 Patentblatt 1996/17

(51) Int. Cl.⁶: B29C 44/34

(21) Anmeldenummer: 95116313.8

(22) Anmeldetag: 17.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT SE

(30) Priorität: 22.10.1994 DE 4437860

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Baumgertl, Horst, Dr.
D-56122 Mainz (DE)
• Dietzen, Frenz-Josef, Dr.
D-67071 Ludwigshafen (DE)
• Swoboda, Johann, Dr.
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von mikrozellulären Schäumen

(57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von bahnförmigen mikrozellulären Schaumstoffen aus amorphen Thermoplasten durch Imprägnieren einer Thermoplastschmelze mit einem flüchtigen Treibmittel im oberflächigen Zustand bei einer Temperatur oberhalb der Glas temperatur des Thermoplasten, Abkühlen der treibmittelgesättigten Schmelze um mindestens 40°C und anschließendes Entspannen und Abkühlen auf Raumtemperatur.

EP 0 707 935 A2

EP 0 707 935 A2

2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Erfindung von bahnförmigen mikrozellulären Schaumstoffen aus amorphen thermoplastischen Kunststoffen durch Imprägnieren einer Thermoplastschmelze mit einem flüchtigen Treibmittel im oberflächlichen Zustand und anschließendes Entspannen auf Normaldruck.

Mikrozelluläre Schaumstoffe mit mittleren Zelldurchmessern von 1 bis 30 µm sind bekannt. Sie zeichnen sich gegenüber üblichen Schaumstoffen mit Zelldurchmessern über 100 µm durch verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine höhere Zähigkeit, aus. Die US-A 4 473 685 beschreibt die diskontinuierliche Herstellung (Autoklavprozeß) mikrozellulärer Schäume durch Imprägnierung flächiger Formteile mit oberflächlichen Treibmitteln bei Drücken zwischen 50 bis 500 bar. Der Imprägnierprozeß erfolgt bei Temperaturen deutlich unterhalb der Glasatemperatur des amorphen Thermoplasten. Das molekular gelöste oberflächliche Treibmittel wirkt als effizienter Weichmacher und führt zu einer drastischen Absenkung der Glasatemperatur des Polymeren (ca. 80°C für PS, ca. 200°C für PPO). Beim Entspannen kommt es zur Phasentrennung unter Ausbildung einer hohen Anzahl von Nukleationskeimen (10⁷ bis 10¹³ Keime/cm³), die anschließend zu mikrozellulären Hohlräumen heranwachsen.

Folgende Nachteile schränken die Praxisstauglichkeit des Verfahrens jedoch erheblich ein:

1. extrem lange Imprägnierzeiten infolge niedriger Diffusionsgeschwindigkeiten der Treibmittel in den unaufgeschmolzenen Thermoplasten,
2. Bauteilverzug im Formteil während des Formungsprozesses (z.B. Spritzguß) eingefrorene Spannungen relaxieren im Verlauf des Imprägnier- und Schäumvorgangs.

Wünschenswert wäre deshalb ein kontinuierliches Verfahren zur Produktion mikrozellulärer Schaumstoffe. Durch Extrusion treibmittelhaltiger Thermoplastschmelzen lassen sich vorgenannte Nachteile umgehen. Dank der intensiven Durchmischung der Schmelze ist eine rasche Treibmittelaufnahme des Thermoplasten im Extruder möglich. Erfolgt darüber hinaus die Druckentlastung (Schäumvorgang) und der Formgebungsprozeß gleichzeitig, so tritt auch kein Formteilverzug auf.

Die Entspannung der treibmittelhaltigen Schmelze in der Extruderdüse muß unter kontrollierten Bedingungen erfolgen, da eine zu schnelle Druckentlastung der niedrigviskosen Schmelze zu einem explosionsartigen Aufschäumen unter Ausbildung einer sehr inhomogenen mikrozellulären Schaumstruktur oder gar zu einem Zusammenfallen des Schaumes führt.

So wird z.B. nach WO-A 88/05 379 ein mikrozellulärer Schaum mit integraler Haut und einer Zellengröße von 2 bis 25 µm hergestellt, indem man die mit dem

Treibmittel imprägnierte Schmelze unter Abkühlung in eine Druckkammer extrudiert, deren Innendruck so gewählt wurde, daß ein Aufschäumen der Schmelze während des Verfestigungsprozesses des Thermoplasten vermieden wird. Nach der sich anschließenden Entspannung können die Randzonen des Extrudates durch Verlängerung der drucklosen Verweilzeit gezielt an Treibmittel verarmt werden, so daß beim anschließenden Aufheizen über die Glasatemperatur des treibmittelhaltigen Thermoplasten hinaus eine mikrozelluläre Schaumolie mit kompakten Randschichten (Integral-schaum) entsteht. Der beschriebene Herstellprozeß erfordert dem allgemeinen Extrusionsschritt nachgeschaltete komplizierte Druck- und Temperaturregelungseinrichtungen.

Nach WO-A 92/17 533 wird ein supermikrozellulärer Schaum mit einer mittleren Zellgröße unter 2 µm hergestellt, indem man eine Kunststoffschmelze mit einem Treibmittel im oberflächlichen Zustand imprägniert. Nach einer speziellen Ausführungsform wird die Imprägnierung in einem Zweiwellextruder vorgenommen, dann wird die Schmelze in ebenfalls eine Druckkammer überführt, die Viskositätssteigerung (Schmelzeverfestigung) erfolgt auf gekühlten Walzen in der Druckkammer. Zellnukleierung und Zellwachstum erfolgt beim Entspannen des gekühlten Extrudats in einer der Druckkammer nachgeschalteten temperierten Schaumkammer. Auch hier sind komplizierte Apparaturen notwendig, um die Schaumolie herzustellen. Infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit der Thermoplastschmelzen können nach beiden Verfahren nur dünne Schaumstoffe, aber keine dicken Schaumstoffplatten hergestellt werden.

Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von mikrozellulären Schaumstoffbahnen aus amorphen thermoplastischen Kunststoffen zu entwickeln, welches es erlaubt, auf die bislang notwendigen komplizierten Druckhalte- und Temperiereinrichtungen nach dem Extrusionsschritt zu verzichten. Ein spezielles Ziel der Erfindung war die Herstellung von planförmigen mikrozellulären Schaumstoffen mit einer Dicke von mehr als 10 mm.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von bahnförmigen mikrozellulären Schaumstoffen aus amorphen thermoplastischen Kunststoffen durch Imprägnieren einer Kunststoffschmelze mit einem flüchtigen Treibmittel, welches sich im oberflächlichen Zustand befindet, anschließendes Entspannen auf Normaldruck und Abkühlen auf Raumtemperatur, wobei die Schmelze zu einer Schaumstoffbahn expandiert und sich verfestigt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Extrusionszone A der Thermoplast bei einer Temperatur oberhalb seiner Glasatemperatur mit dem Treibmittel imprägniert wird, und daß in einer zweiten Extrusionszone B die treibmittelhaltige Schmelze um mindestens 40°C auf eine Temperatur von mindestens 30°C oberhalb ihrer Glasatemperatur abgekühlt wird.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß durch das in der Stufe A unter hohem Druck in der Thermoplastschmelze gelöste Treibmittel die Viskosität der Schmelze derart stark erniedrigt wird, daß in Stufe B die Schmelze auf bzw. unter die Glas-temperatur des treibmittelfreien Thermoplasten abgesenkt werden kann, ohne eine Blockierung der Extrusion durch Erstarrung der Matrix befürchten zu müssen. Die hohe Viskosität der treibmittelhaltigen Schmelze bzw. unter der Glas-temperatur des treibmittelfreien Thermoplasten verhindert einen explosionsartigen Aufschäumen und gestattet einen kontrollierten Schaumvorgang auch ohne der Extrusion nachgeschaltete komplexe Druck- und Temperaturregelungen. Außerdem ist mit dem Aufschäumen ein schneller Anstieg der Glas-temperatur des an Treibmittel zunehmend verarmenden Extrudats verknüpft. Unterschreitet die Schaumtemperatur die aktuelle Glas-temperatur des Systems Thermoplast/Treibmittel, so kommt es zu einem schlagartigen Einfröhen der mikrozellulären Struktur.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können grundsätzlich alle amorphen thermoplastischen Kunststoffverschäumungen werden, z.B. Styropolymerisate, Polymethylmethacrylat, Polysulfone, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polyphenyläther und Polyetherimide. Bevorzugt sind Styropolymerisate, z.B. Homopolystyrol, Copolymerisate des Styrols, z.B. mit Acrylnitril und (Meth-)Acrylurestern, kautschukmodifizierte, sogenannte schlagfeste Styropolymerisate, sowie Polystyrol/Polyphenyläther-Blends.

Geeignete Treibmittel sind insbesondere solche flüchtigen Substanzen, die eine kritische Temperatur zwischen 10 und 150°C aufweisen, beispielsweise Kohlendioxid, Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, Stickstoffmonoxid und Schwefelhexafluorid, sowie Gemische dieser Treibmittel in beliebigen Mengenverhältnissen, die zusätzlich noch geringe Anteile polarer Treibmittel höherer kritischer Temperatur, wie Alkohole, Ether und Ketone, enthalten können. Besonders bevorzugt ist Kohlendioxid.

Es ist wesentlich, daß beim Imprägnieren der Kunststoffschmelze mit dem Treibmittel sich dieses im oberkritischen Zustand befindet. Bei Kohlendioxid sind dies 31°C und 70 bar. Wesentlich ist auch, daß die Imprägnierung oberhalb der Glas-temperatur des Thermoplasten durchgeführt wird, so daß dieser als Schmelze vorliegt. Die Glas-temperatur von Polystyrol liegt bei 100°C. Bevorzugt wird hier die Imprägnierung in der Extrusionszone A bei Temperaturen zwischen 150 und 250°C, insbesondere zwischen 180 und 220°C, und bei Drücken zwischen 50 und 500 bar, insbesondere zwischen 100 und 300 bar durchgeführt. Unter diesen Bedingungen lösen sich etwa 5 bis 10 Gew.-% Kohlendioxid im Polystyrol. Dadurch sinkt die Glas-temperatur der Schmelze (d.h. der gesättigten Lösung von CO₂ in Polystyrol-Schmelze) auf unter 40°C ab.

Dadurch wird es möglich, die Schmelze in der Extrusionszone B um mindestens 40°C, vorzugsweise um 70 bis 140°C, abzukühlen, ohne daß sie sich ver-

stigt. Bevorzugt wird auf eine Temperatur abgekühlt, die mindestens 30°C, vorzugsweise 40 bis 80°C über der Glas-temperatur des treibmittelfreien Thermoplasten liegt. Bei Polystyrol wird in der Extrusionszone B auf 70 bis 120°C, insbesondere auf 90 bis 110°C abgekühlt. Der Druck ist bevorzugt der gleiche wie in der Extrusionszone A. Beim Abkühlen sinkt naturgemäß die Viskosität der Schmelze an. Durch Wahl der Temperatur kann die für das Auspressen und Expandieren optimale Viskosität eingestellt werden. Überraschend wurde gefunden, daß ein starkes Abkühlen der gasgesättigten Schmelze im Extruder beim anschließenden Entspannen die Ausbildung einer sehr hohen Keimzahl-dichte begünstigt. Eine hohe Keimzahl-dichte ist aber die Voraussetzung für die Ausprägung mikrozellulärer Strukturen. Der mittlere Zelldurchmesser beträgt vorzugsweise 2 bis 30 µm.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem einzigen Extruder mit unterschiedlichen Temperaturzonen durchgeführt werden. Bevorzugt ist jedoch, mit zwei Extrudern zu arbeiten, wobei die Zone A einen Zweifelnextruder mit geringer Scherwirkung und die Zone B einen Erweiternextruder mit geringer Scherwirkung umfaßt, der deshalb gut kühlbar ist. Diese apparative Ausgestaltung des Verfahrens ist verhältnismäßig einfach und erfordert keine aufwendigen Druckkammern und gekühlten Walzen zur Steuerung der Keimbildung und des Zellwachstums.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird die Schaumstoffbahn in Anlehnung an die Verfestigung wieder auf Temperaturen oberhalb der Glas-temperatur des Thermoplasten erhitzt, wobei das noch im Thermoplasten erhaltene Treibmittel nachbläht. Dies kann z.B. mit heißer Luft auf einem Förderband, in einem Bad mit heißer Flüssigkeit oder durch Extrusion auf ein beheiztes Metallband geschehen. Auf diese Weise läßt sich die Dichte des Schaumstoffs bis auf 20 g · l⁻¹ verringern. Bevorzugt sind Dichten von bis 200 g · l⁻¹. Die Dichte kann durch die Masse-temperatur der Schmelze beim Auspressen aus dem Extruder, durch das Molekulargewicht des Thermoplasten und durch die Menge an gelöstem Treibmittel variiert werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schaumstoffbahnen mit Dicken von 0,1 bis 200 mm hergestellt werden. Bei Schaumblöcken sind Dicken von 0,5 bis 5 mm, bei Schaumstoffplatten Dicken von 20 bis 100 mm bevorzugt.

Beispiel

In einem Doppelschneckenextruder wurde ein Polystyrolgranulat mit einem MVI(20/5) = 4,5 bei 200°C aufgeschmolzen und mit 6 Gew.-% CO₂ unter einem Druck von 200 bar imprägniert. In einem nachgeschalteten Einschneckenextruder wurde die treibmittelgesättigte Polymerschmelze auf 107°C abgekühlt und anschließend in einer Breitschichtdüse auf 1 bar entspannt. Der sich bildende mikrozelluläre Polystyrolschaum wies eine Dichte von 90 g/l und eine mittlere Zellgröße von 15 µm auf.

5

EP 0 707 935 A2

6

Vergleichsbeispiel

Wird das gleiche Polystyrolgranulat unter gleichen Bedingungen im Doppelschneckenextruder imprägniert, die treibmittegesättigte Schmelze aber im Einschnelkextruder nur auf 135°C abgekühlt und anschließend entspannt, so wird ein grobzeelliger Polystyrolschaum mit einer Dichte von 60 g/l und einem mittleren Zelldurchmesser von ca. 250 µm erhalten.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumstoffbahn im Anschluß an die Verfestigung wieder auf eine Temperatur oberhalb der Glasatemperatur der Thermoplasten erhitzt wird, wobei sie weiter aufschäumt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Dichte des Schaums 20 bis 200 g/l beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von bahnförmigen mikrozeellösen Schaumstoffen aus amorphen thermoplastischen Kunststoffen durch Imprägnieren einer Kunststoffschmelze mit einem flüchtigen Treibmittel, welches sich im überkritischen Zustand befindet, anschließendes Entspannen auf Normdruck und Abkühlen auf Raumtemperatur, wobei die Schmelze zu einer Schaumstoffbahn expandiert und sich verfestigt, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Extrusionszone A der Thermoplast bei einer Temperatur oberhalb seiner Glasatemperatur mit dem Treibmittel imprägniert wird, und daß in einer zweiten Extrusionszone B die treibmittehaltige Schmelze um mindestens 40°C auf eine Temperatur abgekühlt wird, die mindestens 30°C oberhalb der Glasatemperatur des treibmittefreien Thermoplasten liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast ein Styrolpolymerisat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel CO₂ ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusionszone A einen Zweiwellextruder und die Extrusionszone B einen Einwellenextruder umfaßt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Extrusionszone A 150 bis 250°C und in der Extrusionszone B 70 bis 120°C beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Zelldurchmesser des Schaums 2 bis 30 µm beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumstoffbahn eine Dicke von 0,1 bis 200 mm hat.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumstoffbahn eine Polystyrolplatte mit einer Dicke von 10 bis 100 mm ist.